

功能材料

冶金法制备太阳能硅过程的湿法提纯研究*

汤培平, 徐敏, 王宝璐, 李竟菲, 陈云霞, 朱丽, 刘宏宇

(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:湿法提纯作为冶金法路线制备太阳能级硅的前处理工序, 可以去除大部分金属杂质, 提高最终产品收率。考察了硅粉粒径、浸出剂浓度、温度、时间、搅拌等因素的影响, 采用 ICP、SEM 等对产品进行了表征。当工艺条件为: 硅粉平均粒径 $44\ \mu\text{m}$ 、 $w(\text{HCl}) = 5\%$ 、温度 $80\ ^\circ\text{C}$ 、时间 $6\ \text{h}$, 处理后产品中杂质 $w(\text{Fe}) = 2.4 \times 10^{-5}$, 去除率为 99.2% , 杂质 $w(\text{Al}) = 6.4 \times 10^{-5}$, 去除率为 80% 。描述了酸浸过程在前后不同阶段分别为受反应速度和内扩散控制历程。为太阳能级硅制备工业化开发, 大幅度降低成本提供了参考。

关键词:太阳能硅; 冶金级硅; 湿法冶金; 提纯; 功能材料

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003 - 5214(2009)08 - 0733 - 05

Study of Hydrometallurgical Purification Unit for Preparing Solar-Grade Silicon with Metallurgical Route

TANG Pei-ping, XU Min, WANG Bao-lu, LI Jing-fei, CHEN Yun-xia, ZHU Li, LIU Hong-yu

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: As a pre-treatment unit for preparing solar-grade silicon (SG - Si), hydrometallurgical route could remove most metallic impurities in metallurgical-grade silicon (MG - Si) and raise the final product yield. Factors such as the particle size of silicon, the mass fraction of leaching agent, temperature, time, and stirring were investigated, and the samples were characterized by ICP, SEM, etc. When MG - Si powder had been leached at appropriate conditions: the average size of silicon powder particle $44\ \mu\text{m}$, the mass fraction of hydrochloric acid 5% , reaction temperature $80\ ^\circ\text{C}$, reaction time $6\ \text{h}$. It was found that 99.2% of Fe impurity and 80% of Al impurity in MG - Si powder were removed. The final Fe and Al impurities mass fraction could be reduced to 2.4×10^{-5} and 6.4×10^{-5} respectively. The leaching process was controlled by reaction rates and internal diffusions at different stages. The experimental results provided the reference to reduce the cost of industrialized development for preparing SG - Si.

Key words: solar-grade silicon; metallurgical-grade silicon; hydrometallurgy; purification; functional materials

光伏产业对太阳能级晶体硅需求量以每年 30% 的速度上升, 促使人们开发更为经济的太阳能晶体硅制备新工艺。A. F. B. Braga^[1] 等人将生产太阳能硅的工艺分成两种: 化学方法和冶金方法。前者指经中间产物氯硅烷路线的西门子工艺, 后者指不经氯硅烷路线、采用冶金法制备太阳能级硅, 通常

其能源效率高于前者。太阳能硅的工业化制备国内外普遍采用西门子工艺或不含湿法提纯单元的冶金法路线。冶金法包括定向凝固、真空精炼、结渣纯化、气吹纯化、区域熔融、合金化过程提纯、电子束精炼、等离子体精炼、湿法冶金技术等^[1~3]。其中, 湿法冶金技术具有常温操作, 处理量大的优点, 处理后

* 收稿日期: 2008 - 12 - 23; 定用日期: 2009 - 04 - 09

作者简介: 汤培平 (1956 -), 男, 教授, 从事化工过程开发与设计研究, 电话: 0592 - 2184998, 13616023685, E - mail: pp_tang@xmu.edu.cn

$w(\text{Si}) = 99.9\% \sim 99.99\%$, 结合其他冶金方法进一步纯化, 可达到太阳能级的晶体硅 $w(\text{Si}) = 99.9999\%$ ^[4]。将湿法提纯作为太阳能级硅生产的前处理工序, 可提高成品得率。德国的 Heliotec/Wacker Bayer AG 等公司考虑在现有冶金法制备太阳能级硅过程中加入酸浸单元, 挪威的 Elkem 公司已建设中试生产线^[5]。

相关文献报道了酸浸提纯冶金级硅的实验研究工作^[6-9], 基于各自实验及表征方法的差异, 对结论和机理解释有所不同。

作者通过对硅粉粒径、HCl 浓度、时间、温度、搅拌等因素进行综合优化, 通过酸浸预提纯工艺即能大幅度降低半成品中的杂质含量, 与火法冶金提纯结合^[10]后, 可实现太阳能级硅材料的低成本制备。作者考察了工艺参数变化对去除 Fe、Al 等杂质的综合影响, 通过优化, 提高了产品得率, 大幅度降低了冶金法制备太阳能硅的成本 (5% ~ 8%)。以此作为工业化规模开发生产的技术基础, 与传统的西门子法相比, 本工艺路线能耗低、装备简单, 对环境影响小, 具备良好的产业化前景, 符合发展绿色能源的产业化导向。

1 实验部分

1.1 分析仪器和试剂

中国欧美克 LS908 激光粒度分析仪; 日本电子 JEOL JXA - 8100 和牛津 NCA 电子探针系统; 德国里奥 LEO - 1530 场发射扫描电子显微镜; 美国 Baird 公司 ICP2070 型感耦等离子扫描式发射光谱仪。

原料硅粉由碳热还原工艺经磨碎获得, 杂质 $w(\text{Fe}) = 2.926 \times 10^{-3}$, $w(\text{Al}) = 3.18 \times 10^{-4}$; 盐酸等其他原料, 均为 AR。去离子水电导率小于 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

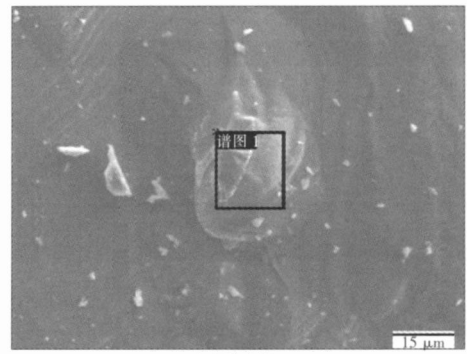
1.2 方法

盐酸、添加剂和去离子水配制浸出剂混合溶液 50 g, 与硅粉 25 g 混合, 在一定温度、时间、搅拌条件进行浸出反应, 反应完成后用真空泵抽滤、洗涤, 洗净后硅粉于 60 °C 恒温烘干, 用 ICP - AES 分析杂质质量分数。

1.3 酸浸原理

冶金级硅中导致太阳能电池性能恶化的杂质具有低分凝系数。熔融硅在碳热反应的固化过程中, 这些杂质最终在晶粒边界或硅的空隙处析出。粉碎时, 硅块易于在较脆弱的硅晶粒边界破裂, 绝大多数杂质将暴露在晶粒表面, 从而可以与酸浸出剂发生反应并从硅表面溶解到溶液中, 经液固分离, 最终达到提纯的效果。

图 1 是冶金级硅片电子探针扫描的二次电子图像。



电子图像 1

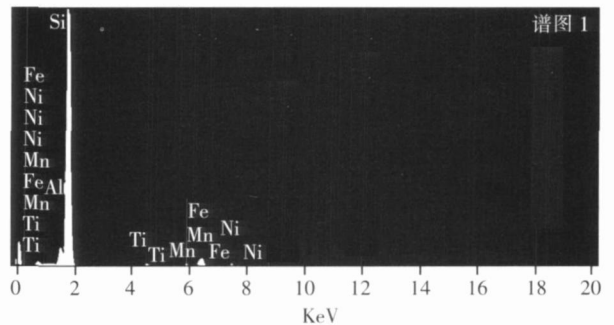
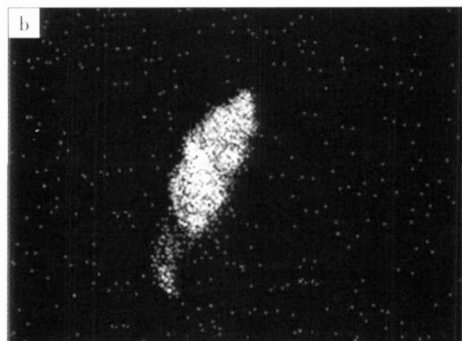
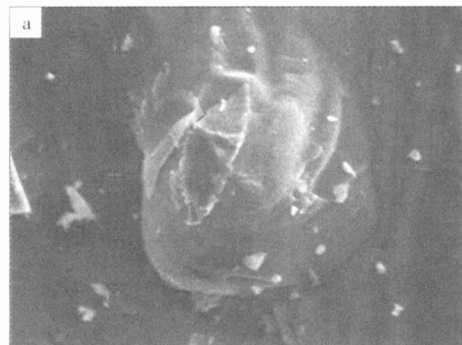


图 1 二次电子图及微区定性分析

Fig 1 Secondary electron image and micro area qualitative analysis

在图中央部分与周围相比, 有多处明显的不规则裂痕, 这是因为杂质聚集在晶界表面, 比纯硅区脆弱, 更容易破碎。经过对图中方框内区域进行微区表面杂质分析, 表明硅金属杂质主要是 Fe、Al、Ni、Ti、Mn。对该区域附近进行面扫描分析, 可以看到杂质 Fe、Al 的分布情况 (图 2)。



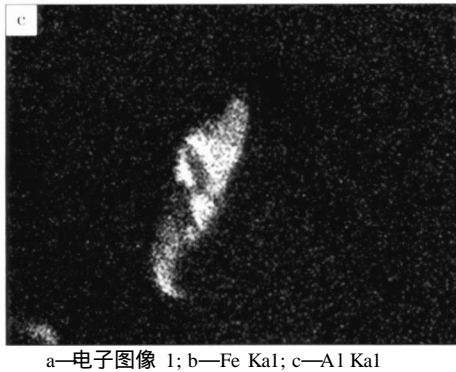


图 2 微区面分析电子图像及 Fe、Al 杂质的分布

Fig 2 Micro area electron image and the distribution of Fe, Al

1.4 酸浸过程控制步骤分析

金属杂质绝大部分存在于硅晶粒表面,主要以二元、三元、甚至多元金属间化合物形式存在^[11],过程机理复杂,只有少量文献提及和分析酸浸过程机理:王宇^[12]等人认为,在低浓度酸洗条件下,酸浸是一个表面反应控制模型;在高浓度酸浸条件下,硅表面出现所谓“钝化”现象,表面产生的 H 或 H₂ 不能及时脱附导致反应面积减小,除杂效率降低。但“钝化”现象在作者实验过程中未被证实,高浓度的盐酸并没有使去除率下降。Margarido F^[13,14]等人就 FeSi 合金酸浸精炼过程的动力学机理进行了分析,提出酸浸过程遵循裂化收缩模型,过程受化学反应控制。但由电子探针图 2 照片结果分析,冶金级硅中杂质只是以微片状形式嵌在晶界面,因此也并不完全适合裂化收缩模型。

观察实验发现:浸取初始约 15 min,反应速度快,激烈;之后变得缓慢,过程平稳。分析浸出过程认为:反应初始期,处于硅晶粒界面的杂质与浸出液快速充分接触,为化学反应速度控制。其后,硅粉表面的杂质受到侵蚀,出现裂缝并逐渐深入颗粒内部。H⁺在浸出溶液中的扩散速率及与金属杂质的反应速度都很快。一旦表面反应完成,当 H⁺通过裂缝扩散到硅晶体内表面与杂质接触的反应为主时,由于内扩散过程较慢,成为过程速率控制步骤。通过高倍电镜扫描可以看出多晶硅表面的裂缝(图 3)。

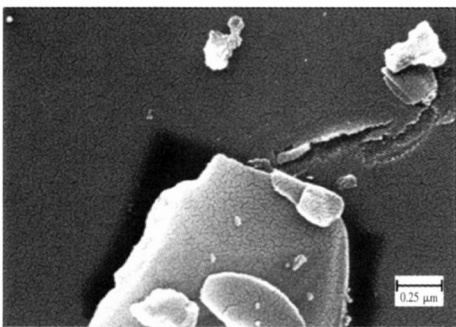


图 3 酸浸后冶金级硅粉的 SEM 图

Fig 3 SEM micrograph of leached MG-Si powder

实验宏观结果表明,粒径、温度等因素对酸浸效果的影响显著;搅拌、HCl 浓度因素对反应的影响不明显,这些也是内扩散控制的特征。

2 结果与讨论

2.1 硅粉粒径对提纯的影响

定浓度盐酸等混合溶液在室温下酸浸不同粒径的硅粉 2 h, $w(\text{HCl}) = 11\%$, 搅拌转速为 160 r/min, 结果如图 4 所示。

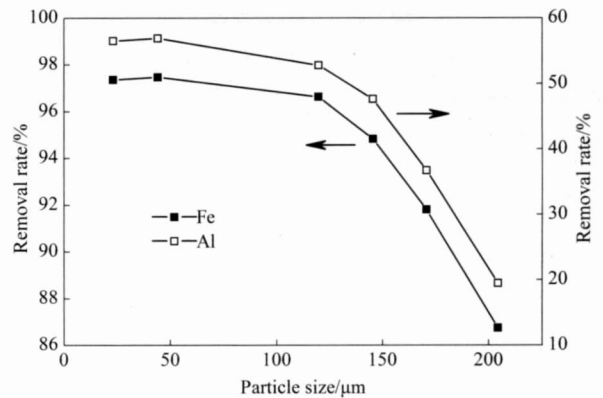


图 4 硅粉粒径对杂质去除率的影响

Fig 4 Removal rates of impurities after leached for different particle sizes

颗粒越小,硅粉经纯化后的杂质去除率越高。200 μm 的硅粉由于粒径大,大部分杂质处于硅粉颗粒内部,酸浸过程中杂质和浸出剂无法充分接触进行反应,导致 Fe、Al 杂质的去除效率低。当硅粉磨至接近(或略低于)平均多晶硅结构的晶粒直径(粒径约 100 μm)时,可以使杂质充分地暴露在硅粉颗粒表面,酸浸效果好。当硅粉平均粒径为 44 μm 时,提纯效果最好。过细的硅粉(粒径约 23 μm),工程处理时易穿滤、阻力大,不利于过滤洗涤操作。综合考虑粉碎成本、纯化效果和原料收率,适宜的硅粉平均粒径为 40 ~ 50 μm。

2.2 酸浸时间对提纯结果的影响

定浓度盐酸等混合溶液在室温下酸浸硅粉 2 ~ 7 h, $w(\text{HCl}) = 11\%$, 搅拌转速为 160 r/min, 结果如图 5。实验表明,在 2 ~ 6 h 酸浸时间,硅中的杂质 Fe 的去除率缓慢上升,杂质 Al 的去除率则呈较明显的上升趋势,至 6 h 以后趋于平衡。为使杂质有效浸出并考虑到成本因素,宜选择 6 h 为最适合的浸出时间。

2.3 HCl 质量分数对提纯结果的影响

$w(\text{HCl}) = 3\% \sim 11\%$ 的盐酸与添加剂的混合溶液,在室温下酸浸硅粉 2 h, 搅拌转速为 160 r/min, 结果见图 6。

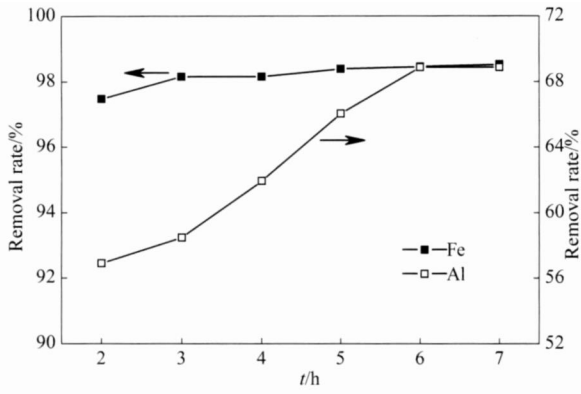


图 5 酸浸时间对杂质去除率的影响

Fig. 5 Removal rates of impurities after leached for different times

拌 15 min 后停止搅拌,结果如表 1 所示。

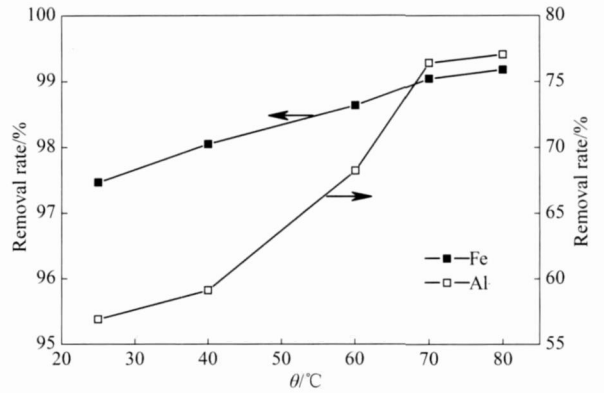


图 7 酸浸温度对杂质去除率的影响

Fig 7 Removal rates of impurities after leached at different temperatures

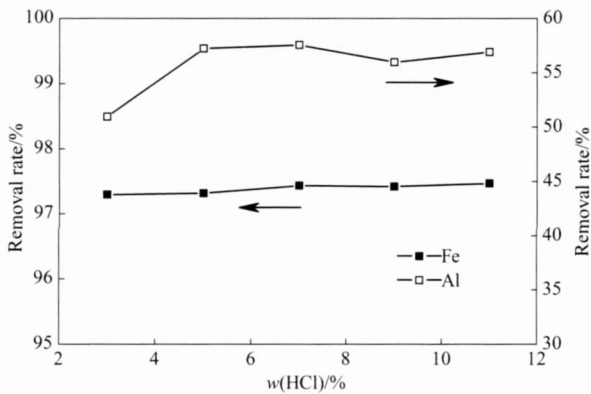


图 6 HCl 质量分数对杂质去除率的影响

Fig. 6 Removal rates of impurities after leached with various mass fractions of HCl

可以看出, $w(\text{HCl}) = 3\%$ 的盐酸对杂质 Al 的去除效果不佳,当 $w(\text{HCl}) = 5\%$ 及以上时,不再影响杂质 Al 的浸出; $w(\text{HCl}) = 3\% \sim 11\%$ 的盐酸对杂质 Fe 的去除没有明显的改变。表明在该范围内 HCl 质量分数对反应速率的影响有限,取 $w(\text{HCl}) = 5\%$ 为宜。

2.4 酸浸温度对提纯结果的影响

定浓度盐酸等混合溶液在 25 ~ 80 酸浸硅粉 2 h, $w(\text{HCl}) = 11\%$, 搅拌转速为 160 r/min, 结果如图 7 所示。实验结果表明,从 25 ~ 70 , 反应温度升高,杂质 Fe 和 Al 的去除率显著上升,在 70 ~ 80 , 上升趋势减缓。温度较高时,反应速率较快,但也会导致溶液中的 HCl 等挥发,降低浸出剂浓度,反而对浸出结果不利。因此宜选择于 80 浸出反应的工艺条件。

2.5 搅拌对提纯结果的影响

定浓度盐酸及添加剂的混合溶液在常温下酸浸硅粉 2 h, $w(\text{HCl}) = 11\%$, 搅拌转速 160 r/min。第一个实验搅拌 2 h, 第二个实验在酸浸过程初始时搅

表 1 不同搅拌条件下的纯化效果

Table 1 Removal rates of impurities after leached under different stirring conditions

Stirring time /min	Final impurity mass fraction		Removal rate/%	
	w(Fe) / 10 ⁻⁶	w(Al) / 10 ⁻⁶	Fe	Al
120	74	137	97.4	56.9
15	78	140	97.3	56

酸浸初始 15 min 内反应过程迅速,产生大量气体,造成酸浸过程中固液混合物的膨胀,若无搅拌将导致部分硅粉悬浮在固液混合液表面,不利于固液相之间的接触,因此酸浸初期必须搅拌以排除不利因素。反应 15 min 后膨胀消失,搅拌对实验结果影响很小。

2.6 优化条件下的浸出结果

根据以上实验及分析,选择硅粉粒径为 44 μm, 酸浸混合溶液中 $w(\text{HCl}) = 5\%$, 反应温度 80 , 反应时间 6 h, 搅拌转速 160 r/min 作为最优条件,实验结果如表 2 所示,可见通过湿法冶金可以去除冶金级硅中绝大部分的 Fe、Al 杂质。

表 2 优化条件下的纯化效果

Table 2 Purification of MG-Si under optimum condition

Before leached		After leached		Removal rate/%	
w(Fe) / 10 ⁻⁶	w(Al) / 10 ⁻⁶	w(Fe) / 10 ⁻⁶	w(Al) / 10 ⁻⁶	Fe	Al
2926	318	24	64	99.2	80

3 结论

(1) 一步湿法提纯工艺可使硅粉中的 Fe、Al 的去除率分别达到 99.2% 和 80.0%, 使杂质 $w(\text{Fe}) = 2.4 \times 10^{-5}$ 和 $w(\text{Al}) = 6.4 \times 10^{-5}$, 使湿法冶金方法和火法冶金相结合的低成本太阳能硅材料制备工艺可行。具有广阔应用前景。

(2)强化酸浸过程,重点为控制硅粉粒径大小和酸浸温度。硅粉粒度宜控制在 40 ~ 50 μm ,选择较高温度(80)浸出。可采用密封反应装置,进一步提高温度,强化酸浸效果。

(3)酸浸过程在反应初始的 15 min 内为化学反应控制,随后反应趋向于内扩散控制。为提高时空效率,在不同阶段提供相应工艺条件,可有针对性地强化浸出效果。

参考文献:

- [1] A F B Braga, S P Moreira, P R Zampieri, *et al* New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92 (4): 418 - 424.
- [2] J C S Pires, J O Tubo, A F B Braga, *et al* The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 169 (1): 16 - 20.
- [3] 黄莹莹, 郭辉, 黄建明, 等. 精炼法提纯冶金硅至太阳能级硅的研究进展 [J]. *功能材料*, 2007, (09): 1397 - 1399, 1404.
- [4] K Morita, T Miki Thermodynamics of solar-grade-silicon refining [J]. *Intermetallics*, 2003, 11 (11 - 12): 1111 - 1117.
- [5] D Sarti, R Einhaus Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72 (1 - 4): 27 - 40.
- [6] J M Juneja, T K Mukherjee A study of the purification of metallurgical grade silicon [J]. *Hydrometallurgy*, 1986, 16 (1): 69 - 75.
- [7] J Dietl Hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon [J]. *Solar Cells*, 1983, 10 (2): 145 - 154.
- [8] S S Lian, R Kammel, M J Kheiri Preliminary study of hydro-metallurgical refining of MG - silicon with attrition grinding [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, 26 (4): 269 - 276.
- [9] I C Santos, A P Goncalves, C S Santos, *et al* Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 23 (2 - 3): 237 - 246.
- [10] 尹盛, 何笑明. 用冷等离子体结合湿法冶金制备太阳能级硅材料 [J]. *功能材料*, 2002, (03): 305 - 306, 309.
- [11] 索淑芬. 工业硅中金属间化合物 [J]. *铁合金*, 1994, (05): 43 - 48.
- [12] 王宇, 尹盛, 肖成章, 等. 硅材料湿法提纯理论分析及工艺优化 [J]. *太阳能学报*, 1995, (02): 174 - 180.
- [13] F Margarido, M H Bastos, M O Figueiredo, *et al* The structural effect on the kinetics of acid leaching refining of Fe-Si alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, 38 (4): 342 - 347.
- [14] F Margarido, J P Martins, M O Figueiredo, *et al* Kinetics of acid leaching refining of an industrial Fe-Si alloy [J]. *Hydrometallurgy*, 1993, 34 (1): 1 - 11.
- [1] Pan Guoliang, Guo Qiang, Tian Aiguo, *et al* Mechanical behaviors of Al_2O_3 nanoparticles reinforced polyetheretherketone [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 492 (1 - 2): 383 - 391.
- [2] Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P, *et al* Novel high performance Al_2O_3 /poly(ether ether ketone) nanocomposites for electronics applications [J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67 (9): 1802 - 1812.
- [3] 俞建长. 核壳结构的氧化锆包覆氧化铝纳米复合粉体的制备研究 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20 (5): 1054 - 1058.
- [4] Deamley P A, Gummersbach J, Weiss H, *et al* The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure [J]. *Wear*, 1999, 225 - 229 (1): 127 - 134.
- [5] Kuo M C, Tsai C M, Huang J C, *et al* PEEK composites reinforced by nano-sized SiO_2 and Al_2O_3 particulates [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 90 (1): 185 - 195.
- [6] Zhai Lanlan, Ling Guoping, Li Jian, *et al* The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive [J]. *Materials Letters*, 2006, 60 (25 - 26): 3031 - 3033.
- [7] 姚超, 丁永红, 林西平, 等. 纳米 Ti_2O_3 有机表面改性的研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21 (5): 638 - 642.
- [8] 聂天琛, 姚超, 李锦春, 等. 硬脂酸对纳米 Al_2O_3 的有机表面修饰研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22 (4): 655 - 658.
- [9] Liu Hui, Ye Hongqi, Lin Tianquan, *et al* Synthesis and characterization of PMMA/ Al_2O_3 composite particles by in situ emulsion polymerization [J]. *Particulate*, 2008, 6 (3): 207 - 213.
- [10] Wang Z G, Zu X T, Zhu S, *et al* Origin of luminescence from PMMA functionalized nanoparticles [J]. *Physics Letters A*, 2006, 350 (3 - 4): 252 - 257.
- [11] Hao Jiesong, Zhao Zhuzhang, Xue Humen Effect of nano- Al_2O_3 surface treatment on the tribological performance of phenolic composite coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201 (6): 3767 - 3774.
- [12] Egashira Minato, Utsunomiya Yumi, Yoshimoto Nobuko, *et al* Effects of the surface treatment of the Al_2O_3 filler on the lithium electrode/solid polymer electrolyte interface properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52 (3): 1082 - 1086.
- [13] Zhang Zefang, Lei Hong Preparation of α -alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008 (85): 714 - 720.
- [14] Apurba Kr Shama, R Krishnamurthy Microwave processing of sprayed alumina composite for enhanced performance [J]. *J the European Ceramic Society*, 2002, 22 (16): 2849 - 2860.
- [15] Lu Y Q, Miller J D. Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 256 (1): 41 - 52.
- [16] 邹玲, 乌学东, 陈海刚, 等. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理 [J]. *物理化学学报*, 2001, 17 (4): 305 - 309.
- [17] 孙致平, 滕元成, 张翠英, 等. 沉淀包覆法合成高活性纳米过渡态 Al_2O_3 粉 [J]. *化工学报*, 2006, 57 (9): 2245 - 2250.

(上接第 732 页)

参考文献:

- [1] Pan Guoliang, Guo Qiang, Tian Aiguo, *et al* Mechanical behaviors of Al_2O_3 nanoparticles reinforced polyetheretherketone [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 492 (1 - 2): 383 - 391.
- [2] Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P, *et al* Novel high performance Al_2O_3 /poly(ether ether ketone) nanocomposites for electronics applications [J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67 (9): 1802 - 1812.
- [3] 俞建长. 核壳结构的氧化锆包覆氧化铝纳米复合粉体的制备研究 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20 (5): 1054 - 1058.
- [4] Deamley P A, Gummersbach J, Weiss H, *et al* The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure [J]. *Wear*, 1999, 225 - 229 (1): 127 - 134.
- [5] Kuo M C, Tsai C M, Huang J C, *et al* PEEK composites reinforced by nano-sized SiO_2 and Al_2O_3 particulates [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 90 (1): 185 - 195.
- [6] Zhai Lanlan, Ling Guoping, Li Jian, *et al* The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive [J]. *Materials Letters*, 2006, 60 (25 - 26): 3031 - 3033.
- [7] 姚超, 丁永红, 林西平, 等. 纳米 Ti_2O_3 有机表面改性的研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21 (5): 638 - 642.
- [8] 聂天琛, 姚超, 李锦春, 等. 硬脂酸对纳米 Al_2O_3 的有机表面修饰研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22 (4): 655 - 658.
- [9] Liu Hui, Ye Hongqi, Lin Tianquan, *et al* Synthesis and characterization of PMMA/ Al_2O_3 composite particles by in situ emulsion polymerization [J]. *Particulate*, 2008, 6 (3): 207 - 213.
- [10] Wang Z G, Zu X T, Zhu S, *et al* Origin of luminescence from PMMA functionalized nanoparticles [J]. *Physics Letters A*, 2006, 350 (3 - 4): 252 - 257.
- [11] Hao Jiesong, Zhao Zhuzhang, Xue Humen Effect of nano- Al_2O_3 surface treatment on the tribological performance of phenolic composite coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201 (6): 3767 - 3774.
- [12] Egashira Minato, Utsunomiya Yumi, Yoshimoto Nobuko, *et al* Effects of the surface treatment of the Al_2O_3 filler on the lithium electrode/solid polymer electrolyte interface properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52 (3): 1082 - 1086.
- [13] Zhang Zefang, Lei Hong Preparation of α -alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008 (85): 714 - 720.
- [14] Apurba Kr Shama, R Krishnamurthy Microwave processing of sprayed alumina composite for enhanced performance [J]. *J the European Ceramic Society*, 2002, 22 (16): 2849 - 2860.
- [15] Lu Y Q, Miller J D. Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 256 (1): 41 - 52.
- [16] 邹玲, 乌学东, 陈海刚, 等. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理 [J]. *物理化学学报*, 2001, 17 (4): 305 - 309.
- [17] 孙致平, 滕元成, 张翠英, 等. 沉淀包覆法合成高活性纳米过渡态 Al_2O_3 粉 [J]. *化工学报*, 2006, 57 (9): 2245 - 2250.